

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 440568 A1**

(12)

## Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **440568**

(22) Data zgłoszenia: **2022.03.04**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.09.11 BUP 37/2023**

(51) MKP:

**C10L 5/44** (2006.01)

**C10L 9/10** (2006.01)

**C10L 10/04** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**INSTYTUT NAFTY I GAZU – PAŃSTWOWY  
INSTYTUT BADAWCZY, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y):

**GRAŻYNA ŻAK, Kraków, PL  
MICHAŁ WOJTASIŁ, Kraków, PL  
JAROSŁAW MARKOWSKI, Kraków, PL  
ROBERT WOJTOWICZ, Sosnowiec, PL  
MATEUSZ RATAJ, Kraków, PL  
MACIEJ BASIURA, Bystra Podhalańska, PL  
DELFINA ROGOWSKA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Anna Dorskoczyńska-Groyecka, Kraków, PL**

(54) Tytuł:

**Innowacyjny granulát trocin z drewna drzew iglastych uszlachetniony  
kompozycją dodatków**

(57) Skrót opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest innowacyjny granulát trocin z drewna drzew iglastych uszlachetniony kompozycją dodatków ograniczającą poziom emisji toksycznych składników spalin, zawierającą tlenek żelaza(III) oraz kaolin, charakteryzujący się tym, że w jego skład wchodzi: 99% (m/m), w przeliczeniu na całkowitą masę innowacyjnego granulátu, składnika I, który stanowią trociny z drewna drzew iglastych oraz 1% (m/m), w przeliczeniu na całkowitą masę innowacyjnego granulátu, składnika II, który stanowi kompozycją dodatków, która składa się z od 19,0% do 21,0% (m/m) kaolinu i od 79,0% do 81,0% (m/m) tlenku żelaza(III), które to składniki I i II przed procesem granulacji są zmieszane i dokładnie ujednorodnione.

## **Innowacyjny granulat trocin z drewna drzew iglastych uszlachetniony kompozycją dodatków**

### DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest innowacyjny granulat trocin z drewna drzew iglastych uszlachetniony kompozycją dodatków, ograniczającą poziom emisji toksycznych składników spalin.

### STAN TECHNIKI

Począwszy od drugiej połowy lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, na całym świecie wprowadzane są i systematycznie zaostrzane przepisy ograniczające wielkość emisji szkodliwych składników spalin do atmosfery. Wielkość emisji oraz rodzaj emitowanych składników spalin z obiektów energetycznych wykorzystujących biomasę zależy głównie od składu paliwa, stosowanego procesu spalania i metody oczyszczania gazów wylotowych. Emisję toksycznych składników spalin można również ograniczać wykorzystując do tego celu substancje dozowane do paliwa na etapie jego wytwarzania.

W opisie patentowym US 8048243 przedstawiono skład uniwersalnego dodatku do paliw kopalnych takich jak węgiel, ropa naftowa, gaz ziemny, a nawet do drewna i węgla drzewnego, którego zastosowanie obniża emisję tlenków siarki, tlenków azotu oraz tlenku węgla. Dodatek składa się z azotanu sodu w ilości 12 - 18% mas., nadmanganianu potasu 0,2 - 0,4% mas., węglanu sodu 0,5 - 1,5% mas., dwutlenku krzemu 40 - 65% mas., tlenku żelaza(II) 3 - 5% mas., tlenku magnezu 2 - 5% mas., tlenku potasu 0,3 - 0,8% mas., tlenku glinu 20 - 24% mas. oraz tlenku żelaza(III) 2,6 - 5,3% mas.

W opisie patentowym PL 231237 przedstawiono dodatek do paliw stałych, w tym brykietów, pelletów i drewna, ograniczający powstawanie sadzy i związków toksycznych występujących w sadzy, w skład którego wchodzi: 30 - 60% mas. tlenku żelaza(II) i (III), 10 - 30% mas. azotanu(V) potasu, azotanu(V) sodu, azotanu(V) amonu lub mieszaniny tych azotanów, 5 - 30% mas. nadwęglanu sodu

oraz 10% mas. antyzbrylacza, którym jest sproszkowana wypalona glina. Dodatek jest stosowany w ilości 0,05 - 0,2% mas. spalanego paliwa.

W opisie patentowym EP 0725128 przedstawiono skład dodatku do biopaliw stałych, takich jak trociny, zrębki i różnego typu bioodpady, którego zadaniem jest zmniejszenie emisji cząstek stałych oraz jednocześnie działanie jako lepiszcze w procesie produkcji brykietów lub pelletów. W skład dodatku wchodzi karboksylany metali alkalicznych, pierwiastków ziem rzadkich i metali z 8 grupy układu okresowego pierwiastków, które mają 7 do 22 atomów węgla. Najkorzystniej aby tymi metalami były magnez, wapń i żelazo, a stosunki masowe pomiędzy nimi wynosiły 10 - 30% mas. magnezu, 40 - 80% mas. wapnia i 10 - 30% mas. żelaza. Korzystnie, aby stężenie metali w dodatku wynosiło 10 - 20% mas. Zaletą dodatku jest jego wartość kaloryczna porównywalna lub nawet wyższa niż samego paliwa, co powoduje, że jego stosowanie, w przeciwieństwie do innych tego typu dodatków nie obniża wartości opałowej uszlachetnionego paliwa.

W zgłoszeniu patentowym US 4588568 przedstawiono metodę pozwalającą na zredukowanie emisji tlenków siarki polegającą na zadozowaniu do spalanego paliwa mieszaniny węglanów alkalicznych i tlenków metali alkalicznych, na przykład mieszaniny węglanu sodu i tlenku magnezu w proporcjach 1 do 2.

Autorzy pracy (Streibel T., Mühlberger F., Geißler R., Saraji-Bozorgzad M., Adam T., Zimmermann R., Influence of sulphur addition on emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons during biomass combustion, Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35(2), 1771-1777) przedstawili wyniki badań, w których stwierdzają, że dodatek siarczanu amonu wpływa na obniżenie emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, tlenku węgla oraz tlenków azotu w trakcie spalania biomasy, a w szczególności kory drzew iglastych.

Autorzy artykułu (Wolf K. J., Smeda A., Müller M., Hilpert K., Investigations on the influence of additives for SO<sub>2</sub> reduction during high alkaline biomass combustion, Energy & fuels, 2005, 19(3), 820-824) wykazali, że dodatek związków wapnia i potasu do biomasy prowadzi do obniżenia emisji tlenków siarki z procesu jej spalania.

Również w artykule (Dragutinovic N., Höfer I., Kaltschmitt M., Effect of additives on thermochemical conversion of solid biofuel blends from wheat straw,

corn stover, and corn cob, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2019, 9(1), 35-54) przedstawiono wyniki badań, które potwierdzają, że dodatek tlenu magnezu i węglanu wapnia obniża emisję związków siarki w trakcie spalania biomasy, na przykładzie słomy pszenicznej i kolb kukurydzy.

Celem niniejszego wynalazku jest uzyskanie innowacyjnego granulatu trocin z drewna drzew iglastych, uszlachetnionego kompozycją dodatków ograniczających poziom emisji do atmosfery toksycznych składników spalin emitowanych w procesie spalania, który będzie charakteryzował się niższym poziomem emisji powstających w procesie jego spalania organicznych związków węgla, CO oraz SO<sub>x</sub> niż granulatu trocin z drewna drzew iglastych nie zawierający kompozycji dodatków.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że takie właściwości posiada, zgodny z niniejszym wynalazkiem, innowacyjny granulatu trocin z drewna drzew iglastych, uszlachetniony kompozycją dodatków, który charakteryzuje się niższym poziomem emisji powstających w procesie jego spalania organicznych związków węgla, CO oraz SO<sub>x</sub> niż granulatu z drzew iglastych nie zawierający kompozycji dodatków.

#### ISTOTA WYNALAZKU

Innowacyjny granulatu trocin z drewna drzew iglastych, uszlachetniony kompozycją dodatków ograniczającą poziom emisji toksycznych składników spalin, zawierającą tlenek żelaza(III) oraz kaolin, charakteryzuje się tym, że w jego skład wchodzi:

- 99% (m/m), w przeliczeniu na całkowitą masę innowacyjnego granulatu, składnika I, który stanowią trociny z drewna drzew iglastych,

oraz

- 1% (m/m), w przeliczeniu na całkowitą masę innowacyjnego granulatu, składnika II, który stanowi kompozycją dodatków, która składa się z od 19,0 do 21,0% (m/m) kaolinu, i od 79,0 do 81,0% (m/m) tlenu żelaza (III),

które to składniki I i II przed procesem granulacji są zmieszane i dokładnie ujednorodnione.

Dla potrzeb niniejszego wynalazku jako granulatu należy rozumieć produkt poddany procesom zagęszczania lub kompaktowania m.in. pelet oraz brykiet.

Okazało się w trakcie badań, że uszlachetnienie innowacyjnego granulatu trocin z drewna drzew iglastych kompozycją dodatków wykazujących synergizm działania pozwala ograniczyć emisję organicznych związków węgla, CO oraz SO<sub>x</sub> pochodzących z jego spalania ponad 20-krotnie w stosunku do granulatu trocin z drewna drzew iglastych nie zawierającego kompozycji dodatków.

Niniejszy wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania od 1 do 5, ilustrujących skład, sposób wytwarzania i skuteczność ograniczania emisji toksycznych składników spalin przez zastosowanie w procesie spalania innowacyjnego granulatu trocin z drewna drzew iglastych uszlachetnionego kompozycją dodatków w próbach testowych, nie można ich zatem traktować za ograniczenie istoty wynalazku, ponieważ mają one jedynie ilustracyjny charakter.

#### PRZYKŁADY

Przykład 1 – przykład porównawczy

Odważono 10000 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1, następnie poddano je granulacji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

Tabela 1. Charakterystyka trocin z drewna drzew iglastych zastosowanych do badań.

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Jednostka	Wartość
Zawartość wilgoci w próbce analitycznej	%	4,6
Zawartość wilgoci całkowitej	%	6,9
Zawartość popiołu	%	0,2
Zawartość siarki całkowitej	%	0,02
Ciepło spalania	kJ/kg	20801

Wartość opałowa	kJ/kg	17957
Zawartość węgla pierwiastkowego	%	47,5
Zawartość wodoru	%	5,83

## Przykład 2

Odważono 20 g kaolinu o właściwościach z tabeli 2 i 80 gramów tlenku żelaza(III) o właściwościach z tabeli 3, a następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Odważono 9900 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1. Do odważonych trocin z drewna drzew iglastych wprowadzono przygotowaną kompozycję kaolinu i tlenku żelaza (III), a następnie dokładnie wymieszano trociny z kompozycją. Otrzymaną próbkę poddano granulacji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

Tabela 2. Charakterystyka kaolinu zastosowanego do badań.

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Jednostka	Wartość
Zawartość SiO <sub>2</sub>	%	51,5
Zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	34,5
Gęstość nasypowa,	kg/m <sup>3</sup>	300
Zawartość wilgoci	%	0,8

Tabela 3. Charakterystyka tlenku żelaza (III) zastosowanego do badań.

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Jednostka	Wartość
Zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	96,0
pH (zawiesina 5%), 20°C	-	5
Gęstość	kg/dm <sup>3</sup>	5,24
Ciężar nasypowy	kg/dm <sup>3</sup>	0,7

#### Przykład 3 – przykład porównawczy

Odważono 9900 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1 oraz 100 g kaolinu, a następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Próbkę trocin z kaolinem poddano następnie granulacji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

#### Przykład 4 – przykład porównawczy

Odważono 9900 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1 oraz 100 g tlenku żelaza(III), a następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Próbkę trocin z tlenkiem żelaza(III) poddano granulacji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

#### Przykład 5

Wykonano testy spalania produktów z przykładów od 1 do 4 w piecu kominkowym na pelet model AIRPELL 8 firmy Defro o nominalnej mocy cieplnej 8 kW.

W trakcie testów wykonano pomiary zawartości w spalinach: tlenku węgla(II) oraz tlenku siarki(IV) oraz organicznych związków węgla. Spaliny przeznaczone do analizy zawartości substancji szkodliwych pobierano z króćców zamontowanych w odcinku pomiarowym łączącym ogrzewacz z przewodem kominowym. Do badania zawartości tlenku węgla(II) oraz tlenku siarki(IV) wykorzystano analizator gazu model MRU ECU 3000, natomiast do badania zawartości organicznych związków węgla wykorzystano analizator gazu model Thermo-FID TG. Pomiar tlenku węgla(II) oraz tlenku siarki(IV) realizowano zgodnie z normą PN-EN 14785:2009 (Ogrzewacze pomieszczeń opalane peletami - Wymagania i metody badań). Pomiar organicznych związków węgla realizowano zgodnie z normą PN-EN 303-5:2012 (Kotły grzewcze. Część 5: Kotły grzewcze na paliwa stałe z ręcznym i automatycznym zasypem paliwa o mocy nominalnej do 500 kW - Terminologia, wymagania, badania i oznakowanie). Oznaczone wyniki składów spalin emitowanych w trakcie spalania produktów z przykładów od 1 do 4 zamieszczono w tabeli 4.

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 14785:2009 oraz ROZPORZĄDZENIA KOMISJI (UE) 2015/1185 z dnia 24 kwietnia 2015 r. w sprawie wykonania dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/125/WE w odniesieniu do wymogów dotyczących miejscowych ogrzewaczy pomieszczeń na paliwo stałe zmierzone wartości substancji w spalinach przeliczono na 13 % zawartości tlenu.

Tabela 4. Skład spalin emitowanych w trakcie spalania produktów z przykładów od 1 do 4.

Składnik spalin [jednostka]	Produkt z przykładu 1	Produkt z przykładu 2	Produkt z przykładu 3	Produkt z przykładu 4
CO przeliczone [ppm]	7850	361	2511	3166
SO <sub>2</sub> przeliczone [ppm]	23	1	5	9
organiczne związki węgla przeliczone [mg/m <sup>3</sup> ]	1138	34	141	288

W powyższych przykładach zaprezentowano skład innowacyjnego granulatu trocin z drewna drzew iglastych uszlachetnionego kompozycją dodatków według wynalazku i wykazano skuteczność ograniczania emisji toksycznych składników spalin w procesie spalania innowacyjnego granulatu z drzew iglastych uszlachetnionego kompozycją dodatków w próbach testowych udowadniając jego przemysłową stosowalność.

Emisje toksycznych składników spalin ze spalania innowacyjnego granulatu uszlachetnionego kompozycją dodatków według wynalazku porównano z emisjami pochodzącymi ze spalania granulatu nie zawierającego dodatków oraz granulatów zawierających pojedyncze składniki kompozycji.

### **Zastrzeżenie patentowe**

Innowacyjny granulat trocin z drewna drzew iglastych, uszlachetniony kompozycją dodatków ograniczającą poziom emisji toksycznych składników spalin, zawierającą tlenek żelaza(III) oraz kaolin, **znamienny tym**, że w jego skład wchodzi:

- 99% (m/m), w przeliczeniu na całkowitą masę innowacyjnego granulatu, składnika I, który stanowią trociny z drewna drzew iglastych,

oraz

- 1% (m/m), w przeliczeniu na całkowitą masę innowacyjnego granulatu, składnika II, który stanowi kompozycją dodatków, która składa się z od 19,0 do 21,0% (m/m) kaolinu, i od 79,0 do 81,0% (m/m) tlenku żelaza (III),

które to składniki I i II przed procesem granulacji są zmieszane i dokładnie ujednorodnione.



## SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.440568

Klasyfikacja zgłoszenia: C10L5/44 (2006.01), C10L9/10 (2006.01), C10L10/04 (2006.01)

Poszukiwania prowadzone w klasach: B01J, C10L

Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: bazy UPRP, Espacenet, Epoquenet, Google

Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	PL225503 B1 (INNOWACYJNE PRZEDSIĘBIORSTWO WIELOBRANŻOWE POLIN SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ) 2013-01-21, cały dokument	Zastrz.
A	CN112708491 A (HUBEI MEIHE TECH CO LTD) 2021-04-27, cały dokument	Zastrz.
A	CN101550374 A (HEILONGJIANG HUARUI BIO ENERGY TECHNOLOGY CO LTD) 2009-10-07, skrót	Zastrz.

Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie

A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie,  
E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia,  
L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu,  
O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób,  
P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa,  
T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku,  
X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie,  
Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy,  
& – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.

Sprawozdanie wykonał/-a: Monika Dominiak

data 05.12.2022r. podpis

/-Dokument podpisany elektronicznie-/

### Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 04-03-2022 r.